

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-335251
(43)Date of publication of application : 07.12.1999

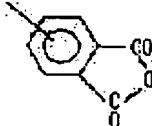
(51)Int.CI. A61K 7/16

(21)Application number : 10-142715 (71)Applicant : KAO CORP
(22)Date of filing : 25.05.1998 (72)Inventor : OSHIMA AKIRA
YAMAGISHI ATSUSHI

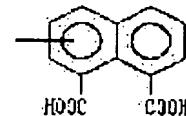
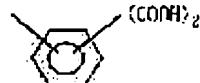
(54) COMPOSITION FOR ORAL CAVITY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composition having a proper adhesive strength to such an extent that the composition is not readily peeled by eating and drinking but readily removed if necessary.



SOLUTION: This composition for the oral cavity contains (A) a polymer having one or more kinds of functional groups of formulas I to III and the like, 10,000-1,000,000 weight average molecular weight, ≥ 1 g solubility in 100 g dehydrated ethanol at 20° C, and ≤ 10 g solubility in 100 g water at 20° C, (B) a polymer having a polar functional group without the groups of formulas I to III and the like, 5,000-5,000,000 weight average molecular weight, ≥ 1 g solubility in the dehydrated ethanol at 20° C and ≤ 10 g solubility in the water at 20° C and, water and/or a lower alcohol.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-335251

(43)公開日 平成11年(1999)12月7日

(51)Int.Cl.⁸

A 61 K 7/16

識別記号

F I

A 61 K 7/16

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 9 頁)

(21)出願番号

特願平10-142715

(22)出願日

平成10年(1998)5月25日

(71)出願人 000000918

花王株式会社

東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

(72)発明者 大島 明

東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会
社研究所内

(72)発明者 山岸 敏

東京都墨田区文花2-1-3 花王株式会
社研究所内

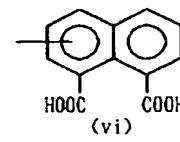
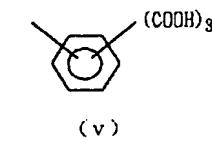
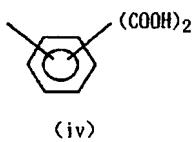
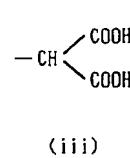
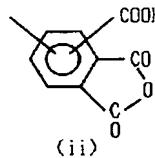
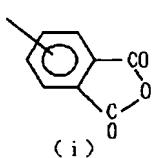
(74)代理人 弁理士 有賀 三幸 (外4名)

(54)【発明の名称】 口腔用組成物

(57)【要約】

【解決手段】 分子内に下記 (i) ~ (vi)

【化1】



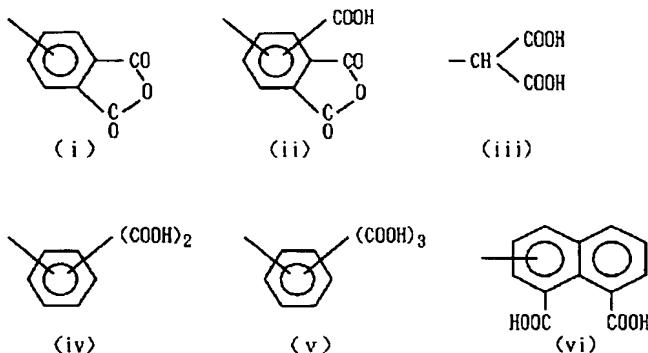
で表わされる官能基を1種以上有し、重量平均分子量が1万~100万であり、20°Cの無水エタノール100gに対する溶解度が1g以上で、20°Cの水100gに対する溶解度が10g以下であるポリマー(A)、分子内に(i)~(vi)以外の極性官能基を有し、重量平均分子量が0.5万~500万であり、20°Cの無水エタ

ノール100gに対する溶解度が1g以上で、20°Cの水100gに対する溶解度が10g以下であるポリマー(B)と、水又はノルマントン及び低級アルコールとを含有する口腔用組成物。

【効果】 飲食程度では容易に剥離しないが、必要な場合には容易に除去可能な適切な付着強度を有する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子内に下記(i)～(vi)



【化1】

で表わされる官能基を1種以上有し、重量平均分子量が1万～100万であり、20°Cの無水エタノール100gに対する溶解度が1g以上で、20°Cの水100gに対する溶解度が10g以下であるポリマー(A)、分子内に(i)～(vi)以外の極性官能基を有し、重量平均分子量が0.5万～500万であり、20°Cの無水エタノール100gに対する溶解度が1g以上で、20°Cの水100gに対する溶解度が10g以下であるポリマー(B)と、水又は／及び低級アルコールとを含有する口腔用組成物。

【請求項2】 ポリマー(A)とポリマー(B)との配合重量比が、9.9:0.1～1:9である請求項1記載の口腔用組成物。

【請求項3】 更に、雲母チタン及び／又は酸化チタンを含有する請求項1又は2記載の口腔用組成物。

【請求項4】 ポリマー(A)及びポリマー(B)と、雲母チタン及び／又は酸化チタンとの配合重量比が、1:0.01～1:1である請求項3記載の口腔用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、飲食程度では容易に剥離しないが、必要な場合には容易に除去することができ、歯のコーティングに好適な口腔用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 歯につや、白さなどの審美性を付与する手段として、歯科用の特殊な接着剤を主成分とする組成物を、歯牙表面上において紫外線照射又は加熱等により短時間でモノマー等を重合させるものが知られている。

歯牙表面上に形成したこれら被膜は、耐久性が非常に高く、長期間歯から剥離しないように付着強度を大きくしてあり、歯牙より被膜を除去することは非常に難しい。一方、歯の化粧については、飲食時は容易に剥離しないが、必要な場合には容易に除去できるよう適度な付着強度がいる。従って、被膜の耐久性を高く保つ一方マニキュアのように簡便に被膜を落とし塗り変えることは、歯牙においては非常に難しかった。また、紫外線等を用いて短時間でモノマー等を重合させる方法では、付着強度や塗布の程度をコントロールすることも困難であった。更に、塗布後に変更ができず経時に黄色化する傾向があり、色調等の点でも不十分であった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、飲食程度では容易に剥離しないが、必要な場合には容易に除去でき、良好な色調を付与する口腔用組成物を提供することにある。

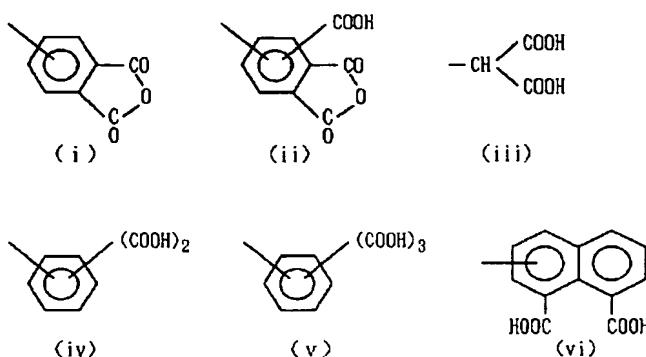
【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、分子内に特定の官能基を有する2種のポリマーと、水又は低級アルコールとを配合した口腔用組成物が、適度な付着強度を有し、歯につや等の美しさを付与し、更に歯牙の耐酸性の向上、外部刺激の遮断等の効果を有し、虫歯、知覚過敏等の予防にも有用であることを見出し、本発明を完成了した。

【0005】 すなわち、本発明は、分子内に下記(i)～(vi)

【0006】

【化2】



【0007】で表わされる官能基を1種以上有し、重量平均分子量が1万～100万であり、20°Cの無水エタノール100gに対する溶解度が1g以上で、20°Cの水100gに対する溶解度が10g以下であるポリマー(A)、分子内に(i)～(vi)以外の極性官能基を有し、重量平均分子量が0.5万～500万であり、20°Cの無水エタノール100gに対する溶解度が1g以上で、20°Cの水100gに対する溶解度が10g以下であるポリマー(B)と、水又は／及び低級アルコールとを含有する口腔用組成物を提供するものである。

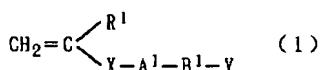
【0008】

【発明の実施の形態】本発明で用いるポリマー(A)は、分子内に前記(i)～(vi)の官能基を有し、被膜形成性で、前記の分子量、水及び無水エタノールに対する溶解性を有するものであれば特に制限されないが、(i)～(vi)の官能基を1個以上有する重合性不飽和単量体(a)の単独重合体、又は該重合性不飽和単量体(a)とこれらの官能基を有さない重合性不飽和単量体(b)との共重合体が好ましい。

【0009】このような重合性不飽和単量体(a)としては、次式(1)

【0010】

【化3】



【0011】(式中、R¹は水素原子又はメチル基を示し、Xは-COO-又は-CON(R²)- (ここでR²は水素原子又はアルキル基を示す)を示し、A¹は単結合又はハロゲン原子が置換していてもよい炭化水素基を示し、B¹は、単結合、-OCO-、-COO-、-O-、-NHCO-又は-CONH-を示すか、AとBが一緒になってポリアルキレンオキシ基又はポリ(アルキレンオキシ)カルボニル基を示してもよく、Yは前記(i)～(vi)の官能基を示す)で表される単量体が挙げられる。

【0012】上記式(1)中、Xとしては-COO-がより好ましい。また、A¹としては単結合又は炭素数1～20の直鎖若しくは分岐鎖のアルキレン基がより好ましく、B¹としては単結合又は-OCO-がより好ましい。ま

た、A¹とB¹が一緒になってポリ(アルキレンオキシ)カルボニル基を示す場合も好ましい。

【0013】また、これらの重合性不飽和単量体(a)と共重合し得る単量体(b)としては、前記(i)～(vi)以外の官能基を有していてもよい単量体が挙げられる。ここで、前記(i)～(vi)以外の官能基としては、リン酸、スルホン酸、ホスホン酸及びホスフィン酸残基から選ばれる1以上の基が挙げられる。また、他の単量体(b)としては、かかるリン酸、スルホン酸、ホスホン酸又はホスフィン酸残基を有する単量体以外に、例えば(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸n-ブロピル、(メタ)アクリル酸イソブロピル、(メタ)アクリル酸n-ブチル、(メタ)アクリル酸イソブチル、(メタ)アクリル酸t-ブチル、(メタ)アクリル酸n-ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸2-ヒドロキシエチル、(メタ)アクリル酸グリシル、(メタ)アクリル酸メトキシジエチレングリコール、(メタ)アクリル酸ジメチルアミノエチルエステル、(メタ)アクリル酸ジエチレングリコールエトキシレート、(メタ)アクリル酸2-メトキシエチル、(メタ)アクリル酸3-メトキシブチル、ジメチルアクリルアミド、N-[3-(ジメチルアミノ)プロピル]アクリルアミド、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、酢酸ビニル(ビニルアセテート)、プロピオン酸ビニル、酪酸ビニル、ステレン、2-メチルステレン、N-ビニル-2-ピロリドン、N-フェニルマレイミド、N-ラウリンマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミドの1種以上を用いることもできる。また、スルホン酸残基を有するモノマーとしては、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、ステレンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。これら単量体(b)はモノマー全体の20～100%程度が好ましい。

【0014】ポリマー(A)の重量平均分子量は、1万～100万であるが、より好ましくは1.5万～50万、特に好ましくは2万～20万である。重量平均分子量が1万未満では歯に形成される被膜の強度が低く耐久性が十分でなく、100万を超えると溶媒に溶けにくくなり、製剤化し難くなる。

【0015】また、ポリマー(A)は、20°Cの無水エタノール100gに対する溶解度が1g以上であり、20°Cの水100gに対する溶解度が10g以下であることが必要である。エタノールに対する溶解度が1g未満ではコーティング剤としての製剤化が困難であり、水に対する溶解度が10gを超えると耐水性が低く、被膜の耐久性が十分でない。エタノールに対する溶解度は1g以上であればその上限はなく、また水に対する溶解度は10g以下である限り水不溶性であってもよい。なお、ポリマーのエタノールに対する溶解性は、エタノール100gにポリマー20gを加え20°Cで1時間攪拌する。その後残留したポリマーを濾別し重量を測定しその差分から溶解量を求める。

【0016】またポリマー(A)は、そのカルシウム塩の20°Cの水100gに対する溶解度が2g以下、特に0.5g以下であり、20°Cの無水エタノール100gに対する溶解度が1g以上、特に2g以上であるのが好ましい。本発明の口腔用組成物を歯に適用すると、ポリマー(A)は口腔内では歯の表面や唾液中のカルシウムと反応し、塩を形成する。従って、たとえ10g以上の水に溶けるポリマーでもカルシウムと塩形成して水溶性が低下し耐水性が向上すれば、口腔内での耐久性が向上するので好ましい。このような溶解度特性を有することにより、本発明の口腔用組成物に適度な耐久性と除去しようとした時の除去性を付与できる。なお、ポリマーのカルシウム塩のエタノールに対する溶解性は、上記の方法で調製したポリマー溶液に、ポリマーのカルボキシル基やリン酸基に対し等モルの塩化カルシウムを加える。その後20°Cにて1時間攪拌後、沈殿してきたポリマーを濾別し重量を測定しその差分から溶解量を求める。

【0017】更に、ポリマー(A)は、酸価が0.1以上、特に0.1～7.0であるのが、歯に対する接着性及び被膜の耐久性の点から好ましい。また、ポリマー(A)が、リン酸、スルホン酸、ホスホン酸又はホスフィン酸を有する場合、そのリン含量は0.1～50モル%、特に0.5～25モル%が好ましい。

【0018】ポリマー(A)は、口腔用組成物中に、1～7.0重量%、特に5～40重量%配合するのが好ましい。

【0019】本発明で用いるポリマー(B)は、分子内に前記(i)～(vi)以外の極性官能基を有し、前記の分子量、水及び無水エタノールに対する溶解性を有するものであれば特に制限されないが、分子内にリン酸、カルボン酸、スルホン酸残基等の極性基を1以上有するポリマーが好ましく、特にポリマー(A)とのブレンドにより被膜耐久性が向上するものが好ましい。

【0020】具体的には、メタクリル酸・メタクリル酸メチル共重合体、N-メタクリロイルオキシエチル-N-ジメチルアンモニウム- α -N-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸アルキルエステル共重合

体、メタクリル酸メチル・メタクリル酸ブチル・メタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体、アクリル樹脂、酢酸ビニル・ビニルピロリドン共重合体、アクリル酸・アクリル酸エチル-N-t-ブチルアクリルアミド共重合体、アクリル酸・メタクリル酸・アクリル酸エチル・メタクリル酸メチル共重合体、アクリル酸・アクリル酸エステル・オクチルアクリルアシド共重合体、ビニルメチルエーテル・マレイン酸モノエチル共重合体、アクリル酸・アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル共重合体、ポリビニルピロリドン、塩化ジメチルジアリルアンモニウム・アクリル酸共重合体等が挙げられる。また、これらの市販品として、オイドラギットS-100(Rohm Pharma社製)、ユカフォーマーSM(三菱化学社製)、オイドラギットE-100(Rohm Pharma社製)、プラスサイズL9948B(互応化学工業社製)、ルビセットCA66(BASF社製)、ウルトラホールド(BASF社製)、Amerhold DR25(AMERCHOL社製)、Amphomer(NATIONAL STARCH社製)、Gantrez ES225(ダイセル社製)、GK707(互応化学工業社製)、Luviskol K17(BASF社製)、Marquart 280(CALGON社製)等を使用することができる。

【0021】これらのうち、特にメタクリル酸・メタクリル酸メチル共重合体、N-メタクリロイルオキシエチル-N-ジメチルアンモニウム- α -N-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸アルキルエステル共重合体、アクリル樹脂が好ましい。

【0022】ポリマー(B)の重量平均分子量は、0.5万～500万であるが、より好ましくは0.5万～100万、特に好ましくは1万～30万である。重量平均分子量が0.5万未満又は500万を超えるとポリマー(A)とのブレンドによる被膜の耐久性向上効果が得られず、逆に被膜の強度低下を招き耐久性が十分でなくなる。

【0023】また、ポリマー(B)は、ポリマー(A)と同様に、20°Cの無水エタノール100gに対する溶解度が1g以上で、20°Cの水100gに対する溶解度が10g以下であることが必要である。

【0024】ポリマー(B)は、口腔用組成物中に、1～7.0重量%、特に5～40重量%配合するのが好ましい。また、ポリマー(A)とポリマー(B)との配合重量比は、9.9:0.1～1:9、特に9.5:0.5～4:6、更に9.5:0.5～5:5が好ましい。

【0025】本発明の口腔用組成物は、前記ポリマー(A)及びポリマー(B)に水又は低級アルコールを配合して分散液とする。ここで、低級アルコールとは、C1-5の直鎖又は分岐鎖の飽和アルコールであり、なかでもエタノール、イソプロピルアルコールが好ましく、エタノールが特に好ましい。また、水及び低級アルコール

から選ばれる2種以上を併用できる。水又は低級アルコールは、全組成中に30～98重量%、特に50～95重量%配合するのが好ましい。

【0026】また、本発明の口腔用組成物には、歯に審美性及び光沢(つや)を付与する目的で、雲母チタン及び/又は酸化チタンを配合するのが好ましい。

【0027】雲母チタンは、審美性及び光沢(つや)の点から平均粒径1～200μmが好ましく、10～100μmが特に好ましい。また酸化チタンも同様の理由から平均粒径5nm～5μmが好ましく、10nm～0.5μmが特に好ましい。雲母チタン及び酸化チタンは、それぞれ単独で、又は併用してもよい。

【0028】かかる雲母チタン及び/又は酸化チタンは、口腔用組成物に均一に分散できるため、粉体として添加することが好ましい。これら粉体の口腔用組成物への添加量は、光沢付与性及び均一な塗布性の点から0.1～10重量%が好ましく、より好ましくは0.2～5重量%である。

【0029】また、ポリマー(A)及びポリマー(B)と、雲母チタン及び/又は酸化チタンとの配合重量比は、光沢付与性及び均一な塗布性の点から、1:0.01～1:1が好ましい。

【0030】更にこれら粉体以外に魚鱗箔、貝の粉末等や、調色のために各種顔料、染料を適宜配合することもできる。

【0031】本発明においては、必要に応じて更に様々な粉体を加えることができる。例えばα-石英、シリカ、アルミナ、ヒドロキシアパタイト、炭酸カルシウム、フルオロアルミノシリケートガラス、硫酸バリウム、ジルコニア、ガラス、超微粒子シリカ及び有機成分と無機成分を含有する有機複合粉体などを用いることができる。また、ポリメチルメタクリレート、メチルメタクリレートと架橋性モノマーとの共重合体、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル等のポリマー粉末などが必要に応じて添加される。かかるガラスとしては、シリカガラス、ソーダ石英ケイ酸ガラス、ホウケイ酸ガラス、バリウムガラス、ストロンチウムガラス、亜鉛ガラス、ランタンガラス、イットリアガラス、バリウムボロアルミノシリケートガラス、合成シリカ、チタニウムシリケートガラスなどが挙げられる。

【0032】本発明の口腔用組成物には、本発明の効果を損なわない範囲で口腔用に使用できる各種の公知成分、例えばモノフルオルリン酸ナトリウム、フッ化スズ、フッ化ナトリウム等の歯質強化剤；クロルヘキシジン及びその塩類等の殺菌剤；水酸化ナトリウム等のpH調整剤；デキストラナーゼ等の酵素剤；塩化ナトリウム、生薬類等の抗炎症剤・血行促進剤；サッカリンナトリウ

ム等の甘味剤；p-ヒドロキシ安息香酸等の防腐剤；二酸化チタン等の着色剤・色素類；ペパーミント油等の香料などを適宜配合できる。

【0033】本発明の口腔用組成物は常法により製造することができる。すなわち、例えば前記ポリマー(A)、ポリマー(B)及び溶媒と、必要に応じて前記粉体、及びエチルセルロース等の増粘剤などを混合して得られる。

【0034】本発明の口腔用組成物の、歯に塗布する際の粘度は、2～500cp、特に5～200cpが好ましい。粘度が2cp未満であると、口中あるいは口外に剤がたれてしまう可能性があり、また500cp以上であると、剤ののびが悪く、歯の表面に剤を均一に塗布することが困難となる。ここで組成物の粘度は、20°CでB型粘度計にて測定したものである。

【0035】本発明の口腔用組成物は常法により歯に塗布し、溶媒成分を蒸発させ、歯に付着させて使用する。歯に付着した口腔用組成物はエタノール等を用いて容易に除去できる。

【0036】

【実施例】次に実施例を示して本発明を更に詳細に説明するが、本発明は以下の実施例に限定されるものではない。

【0037】製造例1

攪拌機、冷却管、滴下ロート、及び窒素導入管を接続した500mlのセパラブルフラスコに、ジメトキシエタン170.0g、メタクリル酸エチル15.2g、メタクリル酸t-ブチル20.6g及び4-メタクリロイロキシトリメリット酸無水物(下記式(a-1))20.3gを仕込んだ後、窒素ガスを1.5L/分の流量で30分間バーリングした。次にこのモノマー溶液を攪拌下油浴中で60°Cに昇温した後、2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルバレニトリル)0.10gをジメトキシエタン10.0gに溶解した溶液を滴下ロートに入れ、モノマー溶液中に30分かけて滴下した。その後60°Cで4時間、75°Cで4時間重合させた。次に再沈溶媒にエタノール/水=2/1(w/t比)を5L用い、2回精製後、60°Cで6時間乾燥した。得られたポリマー(ポリマー1)の重量平均分子量(GPC、ポリスチレン換算、以下同様)は7.5万、酸価は104KOHmg/gであった。

【0038】以下、同様にして、表1に示すポリマー2～ポリマー7を製造した。得られたポリマーの特性を表2に示す。

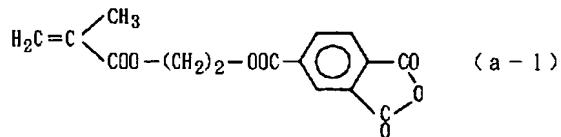
【0039】

【表1】

	モノマー (g)	共重合モノマー (g)	開始剤 (g)	溶媒 (g)
ポリマー 1	(a-1):20.3	メタクリル酸エチル:15.2 メタクリル酸 t-ブチル:20.6	0.1	170
ポリマー 2	(a-2):16.4	メタクリル酸エチル:32.3	0.09	170
ポリマー 3	(a-3):21.5	メタクリル酸エチル:15.2 メタクリル酸 t-ブチル:20.6	0.1	160
ポリマー 4	(a-4):20.8	メタクリル酸エチル:31.6	0.09	165
ポリマー 5	(a-5):23.8	メタクリル酸エチル:30.4	0.09	180
ポリマー 6	(a-2):10.9 (a-6):10.7	メタクリル酸エチル:30.4 (a-6):10.7	0.09	170
ポリマー 7	(a-3):10.7	メタクリル酸エチル:30.4 (a-6):10.7	0.08	180

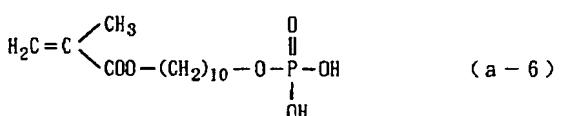
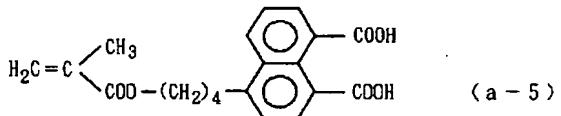
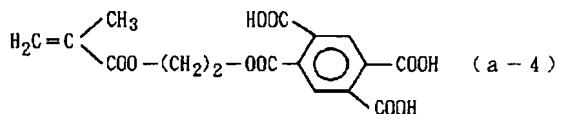
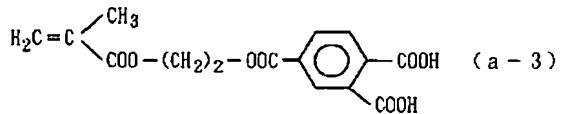
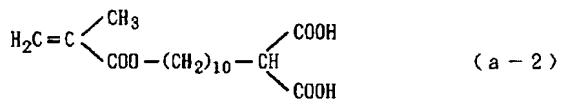
【0040】

【化4】



【0041】

【表2】



	重量平均分子量	酸価 (KOHmg/g)	20°Cの無水エタノール 100gに対する溶解度	20°Cの水100g に対する溶解度	カルシウム塩の20°C の水100gに対する溶解度	カルシウム塩の20°C の無水エタノール 100gに対する溶解度
ポリマー1	75000	104	20g以上	10g以下	2g以下	1g以上
ポリマー2	72000	86	20g以上	10g以下	2g以下	1g以上
ポリマー3	79000	112	20g以上	10g以下	2g以下	1g以上
ポリマー4	81000	105	20g以上	10g以下	2g以下	1g以上
ポリマー5	85000	125	20g以上	10g以下	2g以下	1g以上
ポリマー6	83000	124	20g以上	10g以下	2g以下	1g以上
ポリマー7	87000	124	20g以上	10g以下	2g以下	1g以上

【0042】実施例1～15及び比較例1～2

表3に示す組成の各成分を混合して、口腔用組成物を製造した。なお、ポリマー(B)の特性は表4に示す。

【0043】

【表3】

	ポリマー(A) (g)	ポリマー(B) (g)	酸化チタン (g)	雲母チタン (g)	pH調整剤 (g)	溶媒 (g)
実施例1	ポリマー1:7.5	ポリマーB1:7.5	1.0	1.0	NaOH:0.056	EtOH:88
実施例2	ポリマー1:14.5	ポリマーB2:0.5	1.0	1.0	NaOH:0.128	EtOH:88
実施例3	ポリマー2:10.0	ポリマーB3:5.0	1.0	1.0	NaOH:0.061	EtOH:88
実施例4	ポリマー2:14.2	ポリマーB4:0.8	1.0	1.0	NaOH:0.10	EtOH:88
実施例5	ポリマー3:7.5	ポリマーB1:7.5	1.0	1.0	NaOH:0.060	EtOH:88
実施例6	ポリマー3:14.2	ポリマーB4:0.8	1.0	1.0	NaOH:0.061	EtOH:88
実施例7	ポリマー3:10.0	ポリマーB3:5.0	1.0	1.0	NaOH:0.080	EtOH:88
実施例8	ポリマー4:14.5	ポリマーB5:0.5	1.0	1.0	NaOH:0.170	EtOH:88
実施例9	ポリマー4:14.6	ポリマーB6:0.4	1.0	1.0	NaOH:0.170	EtOH:88
実施例10	ポリマー5:14.4	ポリマーB7:0.6	1.0	1.0	NaOH:0.130	EtOH:88
実施例11	ポリマー5:14.7	ポリマーB8:0.3	1.0	1.0	NaOH:0.130	EtOH:88
実施例12	ポリマー6:14.8	ポリマーB9:0.2	1.0	1.0	NaOH:0.71	EtOH:88
実施例13	ポリマー6:14.7	ポリマーB10:0.3	1.0	1.0	NaOH:0.70	EtOH:88
実施例14	ポリマー7:14.8	ポリマーB11:0.2	1.0	1.0	NaOH:0.130	EtOH:88
実施例15	ポリマー7:14.6	ポリマーB12:0.4	1.0	1.0	NaOH:0.130	EtOH:88
比較例1	日本薬局方白色セラック:15.0		1.0	1.0	-	EtOH:88
比較例2	ポリマーB2:15.0		1.0	1.0	-	EtOH:88

【0044】

【表4】

ポリマー	組成	商品名	重量平均分子量	20°Cの無水エタノール100gに対する溶解度	20°Cの水100gに対する溶解度
(B1)	メタクリル酸・メタクリル酸メチル共重合体	オイドラギットS-100 (Rohm Pharma社製)	135,000	20g以上	10g以下
(B2)	N-メタクリロイルオキシエチル-N,N-ジメチルアミノニウム- α -N-メチルカルボキシベタイン・メタクリル酸アルキルエステル共重合体	ユカフォーマーSM (三堺化学社製)	5万以上	20g以上	10g以下
(B3)	メタクリル酸メチル・メタクリル酸ブチル・メタクリル酸ジメチルアミノエチル共重合体	オイドラギットE-100 (Rohm Pharma社製)	150,000	20g以上	10g以下
(B4)	アクリル樹脂アルカノールアミン液	プラスサイズL9948B (互応化学工業社製)	約10万	20g以上	10g以下
(B5)	酢酸ビニル・ビニルビロリドン共重合体	ルビセットCA66 (BASF社製)	3万以上	20g以上	10g以下
(B6)	アクリル酸・アクリル酸エチル-N-t-ブチルアクリルアミド共重合体	ウルトラホールド (BASF社製)	5万以上	20g以上	10g以下
(B7)	アクリル酸・メタクリル酸・アクリル酸エチル・メタクリル酸メチル共重合体	Amerhold DR25 (AMERCHOL社製)	10,000~50,000	20g以上	10g以下
(B8)	アクリル酸・アクリル酸エステル・オクチルアクリルアシド共重合体	Amphomer (NATIONAL STARCH社製)	3万以上	20g以上	10g以下
(B9)	ビニルメチルエーテル・マレイン酸モノエチル共重合体	Gantrez ES225 (ダイセル社製)	128,000	15g以上	10g以下
(B10)	アクリル酸・アクリル酸エステル・メタクリル酸エステル共重合体	GR-707 (互応化学工業社製)	5万以上	20g以上	10g以下
(B11)	ポリビニルビロリドン	Luviskol K17 (BASF社製)	3万以上	20g以上	10g以下
(B12)	塩化ジメチルジアリルアンモニウム・アクリル酸共重合体	Marquart 280 (CALCON社製)	約170万	5g以上	10g以下

【0045】試験例1

飲食による剥離性の試験を行った。パネラーを1群7名ずつにわけ、午前9時に上顎の前歯6本の全面に口腔用組成物を塗布し該前歯の写真撮影を行った。午前10時に水200mlを摂取し、午後0時に市販のハンバーガー1個、市販のフライドチキン1個、レタスとトマトのサラダ100g、蒸したジャガイモ1個、及び市販のウーロン茶200mlを飲食し、さらに午後3時に水200mlを摂取した。次いで午後6時に該前歯の写真撮影を行

い、午前9時に撮影した写真と比較することにより、口

腔用組成物の歯への残存の程度を以下の基準で判定した。結果を平均点として表5に示す。

【0046】(評価基準)

3点：全く剥離がなかった
2点：歯の先端部のみが剥離した
1点：1/4未満が剥離した
0点：1/4以上が剥離した

【0047】

【表5】

	試験スコア		試験スコア		試験スコア
実施例1	2.5	実施例7	2.6	実施例13	2.7
実施例2	2.2	実施例8	2.2	実施例14	2.8
実施例3	2.4	実施例9	2.4	実施例15	2.7
実施例4	2.1	実施例10	2.1	比較例1	0.3
実施例5	2.5	実施例11	2.2	比較例2	0.5
実施例6	2.2	実施例12	2.7		

【0048】表5より、本発明の口腔用組成物は、飲食しても剥離し難いことが判明した。

【0049】試験例2

牛歯牙に歯科用接着剤であるパナビアEX(クラレ社製)を、常法に従い塗布し、また実施例1~15の組成物も同様にして牛歯牙に塗布した。その後、人工唾液(サリベート、帝人社製)に36°Cにて24時間浸漬した後、エタノールを含ませた脱脂綿にて除去試験を行った。歯科用接着剤はエタノールにより全く除去することはできなかったが、本発明の口腔用組成物1~15はいずれも完全に除去することができた。

【0050】試験例3

酸による歯牙の脱灰では、歯牙表面のエナメル質からハ

イドロキシアパタイト(HAP)の溶出が起こる。従って、酸による歯牙の脱灰の有無は溶出したリン酸イオンを定量することにより求められる。牛歯牙の歯髄腔を歯科用接着剤であるパナビアEX(クラレ社製)により封鎖した後、本発明の口腔用組成物1~15を牛歯牙全体に塗布した。塗布乾燥後、人工唾液(サリベート、帝人社製)に36°Cにて6時間浸漬し、市販のハブラシで400gの負荷をかけながら10回ブラッシングした。次いで、各々の牛歯牙を0.1M乳酸緩衝液(pH4)50mlに36°Cで浸漬させた後、乳酸緩衝液中のリン酸イオンを無機リン測定用ピーテストワコー(和光純薬工業社製)により比色定量測定した。比較例は、歯髄腔を封鎖しただけの牛歯牙(未処理)と前記比較例1及び2と

した。その結果を表6に示す。その結果、実施例1～15を塗布した牛歯牙を浸漬させた乳酸緩衝液からは、いずれもリン酸イオンは検出されなかった。従って、本発明の口腔用組成物は歯牙に耐酸性を付与できることが判明した。

【0051】

【表6】

	牛歯牙表面からのリン酸溶出量(μg/cm ²)			
	1時間	2時間	3時間	4時間
実施例1	0.00	0.00	0.00	0.00
実施例2	0.00	0.00	0.00	0.00
実施例3	0.00	0.00	0.00	0.00
実施例4	0.00	0.00	0.00	0.00
実施例5	0.00	0.00	0.00	0.00
実施例6	0.00	0.00	0.00	0.00
実施例7	0.00	0.00	0.00	0.00
実施例8	0.00	0.00	0.00	0.00
実施例9	0.00	0.00	0.00	0.00
実施例10	0.00	0.00	0.00	0.00
実施例11	0.00	0.00	0.00	0.00
実施例12	0.00	0.00	0.00	0.00
実施例13	0.00	0.00	0.00	0.00
実施例14	0.00	0.00	0.00	0.00
実施例15	0.00	0.00	0.00	0.00
未処理	0.00	19.15	32.79	49.97
比較例1	0.00	13.62	23.72	37.50
比較例2	0.00	10.22	17.79	28.13

【0052】

【発明の効果】本発明の口腔用組成物は、歯のコーティングに好適に用いられ、飲食によっては容易に剥離しないが、必要な場合には容易に除去できる適切な付着強度を有し、歯につや等の美しさを付与し、更に歯牙の耐酸性の向上、外部刺激の遮断等の効果を有し、虫歯、知覚過敏等の予防にも有用である。